

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-40151

⑬ Int. Cl.⁴

B 32 B 15/08
B 05 D 1/36
7/14

識別記号

庁内整理番号

2121-4F
7048-4F
7048-4F

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐塩水性に優れた金属とポリウレタン樹脂との積層体

⑯ 特 願 昭59-161176

⑰ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑱ 発 明 者 向 原 文 典 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑳ 代 理 人 弁理士 松下 義勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

耐塩水性に優れた金属とポリウレタン樹脂との積層体

2. 特許請求の範囲

金属表面上にクロム酸系化成処理膜を形成し、該処理膜上にシランカップリング膜を形成し、更に、その上にポリウレタン樹脂から成る被覆膜を形成させて成る金属とポリウレタン樹脂との積層体。

3. 発明の詳細な説明

<発明の目的>

産業上の利用分野

本発明は金属とポリウレタン樹脂との積層体に係り、詳しくは、金属とポリウレタン樹脂間の耐塩水性を改善した金属とポリウレタン樹脂との積層体に係る。

従来 の 技 術

ポリウレタン樹脂は耐衝撃性、耐摩耗性等に優れていることから、スラリー輸送用の鋼管内

面被覆や鋼管および鋼矢板等の外面防食被覆として用いられている。このように金属にポリウレタン樹脂エラストマーをライニングすることは従来より種々提案され実施されている。ところが、ポリウレタン樹脂は耐摩耗性、耐衝撃性等の機械的特性には優れているが、樹脂の吸水率および水透過性が大きく耐水性に欠点があるために、ポリウレタンライニング金属体を長期間使用すると、ポリウレタン樹脂皮膜表面から水やイオン等の腐食因子となるものが浸透し、金属表面とポリウレタン樹脂皮膜との界面にこれらが集積するために接着力が低下し、ポリウレタン樹脂皮膜が剥離したり、界面に水がたまって皮膜にブリストアが発生することが多い。このために、金属とポリウレタン樹脂皮膜との間に、熱硬化型プライマーや更に耐水性に優れたポリブタジエン系ポリウレタン樹脂膜を介在させることにより耐水性を改善する方法(特開昭56-49258号公報)が提案されている。しかしながら、ポリウレタン樹脂皮膜に系地に違えるよ

うな傷が生じた場合には、傷部からの浸水によりポリウレタン樹脂皮膜が剥離する。また、金属にクロム酸系処理を施し、更に、熱硬化型プライマー層や更にポリブタジエン系ウレタン樹脂層を介在することが提案されている(特開昭58-37390号公報)。しかしながら、被覆条件によっては熱硬化型プライマーとポリブタジエン系ポリウレタン樹脂との間や、ポリブタジエン系ポリウレタン樹脂と外層ポリウレタン樹脂との間の密着性が悪く、塗膜表面や傷部からの浸水により皮膜が剥離する欠点が見られる。

発明が解決しようとする問題点

本発明はこれらの問題点を解決することを目的とし、具体的には、耐塩水性、特に、金属表面とポリウレタン樹脂皮膜との間の耐塩水性を改善した金属とポリウレタン樹脂との積層体を提案する。

<発明の構成>

問題点を解決するための
手段ならびにその作用

ート処理のいずれも可能であるが、作業性の面から塗布型のクロメート処理がすぐれている。酸洗あるいはブラスト処理した金属表面に塗布型のクロム酸水溶液をスプレー、浸漬あるいはしごき塗りにより塗布し乾燥する。乾燥方法は、電気炉、高周波誘導加熱炉、赤外線加熱炉による熱乾燥が好ましく、加熱温度は80~200℃の範囲がよい。なおクロメート被覆のバインダーとしてシリカゾル、アルミナゾル、アルキルシリケートなどの無機高分子またはポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステルなどの水溶性高分子等の添加剤をクロム酸水溶液に添加してもよい。クロメート被覆の塗布量として全クロム量で20mg/㎡~1000mg/㎡の範囲がよく、クロム量20mg/㎡以下では耐水性に対する効果がなく1000mg/㎡以上ではクロメート被覆の密着性が低下する。

次にシランカップリング剤水溶液を被覆重量で20mg/㎡~3000mg/㎡の範囲になるように塗布し乾燥する。本発明で用いるシランカップリン

本発明は金属表面上にクロム酸系化成処理層を形成し、該処理層上にシランカップリング層を形成し、更に、その上にポリウレタン樹脂から成る被覆層を形成させることを特徴とする。

以下、図面を用いて詳細に説明する。

第1図は本発明の金属とポリウレタン樹脂との積層体の一例の縦断面図である。

第1図において1は積層体、2は金属体、3はクロム酸系化成処理層、4はシランカップリング層、5はポリウレタン樹脂層である。

本発明で使用する金属材料としては、板状、管状などの鉄、銅、亜鉛、ニッケル、錫、ステンレススチール、真鍮、アルミニウム、クロムおよびこれらの合金ならびにこれらをめっきした金属をあげることができる。これら金属をショットブラスト、グリッドブラストあるいはサンドブラストなどのブラスト処理や酸洗により脱スケールを行ない、金属表面を清浄にし、クロム酸系化成処理を施す。クロム酸系化成処理としては、電解クロメート処理、塗布型のクロメ

グ剤は $R-SiX_3$ の一般式で示される。一般式中でXはケイ素に結合している水酸基または加水分解性の基で、加水分解により水酸基になりうるアルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲンなどであり、またRはアミノ基、メルカプト基、メタクリロキシ基、ウレイド基のような有機官能基である。具体的例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトトリメトキシシランなどを挙げることができる。シランカップリング剤は水に溶解し(1)式のように、

$$R-SiX_3 + 3H_2O \rightarrow R-Si(OH)_3 + 3HX \cdots (1)$$
 十分加水分解を行なって使用するのが好ましい。シランカップリング剤の水溶液は0.1~10%の濃度範囲がよい。10%以上であるとシランカップリング剤がシラノール縮合をおこし溶液の安定性に乏しく、また0.1%以下であると積層体

の耐水性がおとる。また本使用シランカップリング剤は十分に乾燥したクロメート被覆化成処理面上に適用するのがよい。シランカップリング剤を未乾燥のクロメート被覆化成処理面上に施したり、クロメート処理の際にクロム酸水溶液にシランカップリング剤を添加し塗布乾燥した被膜は十分に乾燥させることが好ましい。乾燥方法は電気炉、高周波誘導加熱炉、赤外線加熱炉などの熱乾燥が好ましく、加熱温度は80～200℃の範囲がよい。

次いでシランカップリング剤上に液状ポリウレタン樹脂をライニングする。使用するポリウレタン樹脂としては耐加水分解性および耐衝撃性、耐摩耗性の点からポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) にトリレンジイソシアナート (TDI) を反応させて得られるポリエーテル型ウレタンプレポリマーを4,4-メチレンビス2-クロルアニリン (MOCA) で硬化されたポリウレタン樹脂エラストマーが好適である。

さらに使用条件および用途によりその他の液

状ポリウレタン樹脂、たとえばポリプロピレンエーテルグリコール (PPG) 系ウレタン樹脂、ポリエステル型ウレタン樹脂なども適用可能である。形成されるポリウレタン皮膜の厚さとしては、数 μ m～数10 μ m程度が好ましい。またコールタール、石油タールのようなタール成分やケイ砂、高炉滓などの骨材をポリウレタン樹脂と混合したタールウレタンやウレタンマッシュクの形のウレタン樹脂をクロム酸およびシランカップリング剤で処理した金属面に塗布してもその効果を発揮する。

実施例

以下、本発明を実施例につき説明する。

実施例1

長さ150mm、幅150mm、厚さ3.2mmの普通鋼板をアルミナでサンドブラスト処理した後、塗布型のクロメート処理剤を乾燥皮膜重量として、1.0 g/ m^2 (全クロム量として500mg/ m^2) をブラスト面にスプレーにより塗布し、熱風乾燥させた。室温に放冷後、あらかじめ十分に加水分解させ

ておいたアミノ系シランカップリング剤の1%水溶液をクロメート処理した面に乾燥皮膜重量として0.5 g/ m^2 をスプレーにより塗布し、熱風乾燥させた。

その上に、ポリオキシテトラメチレングリコールにトリレンジイソシアナートを反応させて得られるウレタンプレポリマーを4,4-メチレンビス2-クロルアニリンで硬化させたポリウレタン樹脂エラストマーの4mm厚被覆層を形成させ金属とポリウレタンとの積層体を得た。

実施例2

アミノ系シランカップリング剤の代りにエポキシ系シランカップリング剤を用いた以外は、実施例1と同様に行ない金属とポリウレタンとの積層体を得た。

実施例3

ポリオキシテトラメチレングリコールにトリレンジイソシアナートを反応させて得られるプレポリマーに4,4-メチレンビス2-クロルアニリンで硬化させたポリウレタン樹脂エラストマ

-70部とさらにコールタール30部とからなるタールウレタン樹脂を用いた以外は、実施例1と同様に行ない金属とポリウレタンとの積層体を得た。

比較例1

クロメート処理を省略したほかは実施例1と同様に行ない金属とポリウレタンとの積層体を得た。

比較例2

鋼板をサンドブラスト処理後、熱硬化型エポキシプライマーを塗布し、120℃で10分間加熱硬化させた後に実施例1と同様に液状のポリウレタン樹脂エラストマーを被覆し金属とポリウレタンとの積層体を得た。

比較例3

アミノ酸シランカップリング剤処理のかわりに熱硬化型エポキシプライマーを用いた以外は実施例1と同様に行ない金属とポリウレタンとの積層体を得た。

比較例4

アミノ系シランカップリング剤処理を省略したほかは実施例1と同様に行ない金属とポリウレタンとの積層体を得た。

このようにして得られた金属とポリウレタン樹脂との積層体の諸特性を第1表に示す。実施例1～3に示すように、本発明による金属とポリウレタン樹脂との積層体の耐塩水性、特に耐高温水性、耐塩極剥離性は比較例と較べ大幅な改善がなされていることがわかる。

第 1 表

| | クロメート 処理の有無 | シランカップリング 処理の有無 | 熱硬化型プライマー の有無 | ポリウレタン樹脂 | 一次密着性 | 二 次 密 着 性 (耐塩水性) | |
|------|----------------|--------------------|------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------------|---|
| | | | | | 90° 剥離強度 (1) | 陰極剥離試験 (2) 初期孔からの皮膜 の剥離進行距離 | 高温水浸漬試験 (3) 被覆の端面からの剥離幅お よび接着部の90° 剥離強度 |
| 実施例1 | 有 | アミノ系 シランカップリング | 無 | PTMG系ポリウレタン 樹脂 4mm | >23kg/cm | 2.1 mm | 剥離なし >20kg/cm |
| " 2 | " | エポキシ系 シランカップリング | " | " | " | 1.6 mm | " |
| " 3 | " | アミノ系 シランカップリング | " | コーラール入りPTMG 系ポリウレタン樹脂4mm | " | 2.2 mm | " |
| 比較例1 | 無 | " | " | PTMG系ポリウレタン 樹脂 4mm | >20kg/cm | 13.5 mm | 8~10 mm 2.3kg/cm |
| " 2 | " | 無 | エポキシプライマー | " | >22kg/cm | 5.1 mm | 5~6 mm 0.3kg/cm |
| " 3 | 有 | " | " | " | " | 3.5 mm | 1~2 mm 5~6kg/cm |
| " 4 | " | " | 無 | " | " | 11.0 mm | 3~4 mm 9.3kg/cm |

註 (1) 引張速度 1mm/分、23℃

(2) 室温、3% KCl、初期孔5mmφ、30日、-1.5VvsSCE

(3) 60℃、3% NaCl、30日

< 発 明 の 効 果 >

以上詳しく説明したように、金属表面上にクロム酸系化成処理層を形成し、該処理層上にシランカップリング層を形成し、更に、その上にポリウレタン樹脂から成る被覆層を形成させることにより、従来、スラリー輸送用鋼管内面被覆か鋼管、鋼矢板等の外面防蝕被覆として用いられているポリウレタン樹脂ライニングの欠点である耐塩水性、特に、耐塩温水性、耐陰極剥離性が大幅に改善された。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の金属とポリウレタン樹脂との積層体の一例の縦断面図である。

符号1……積層体 2……金属体

3……クロム酸系化成処理層

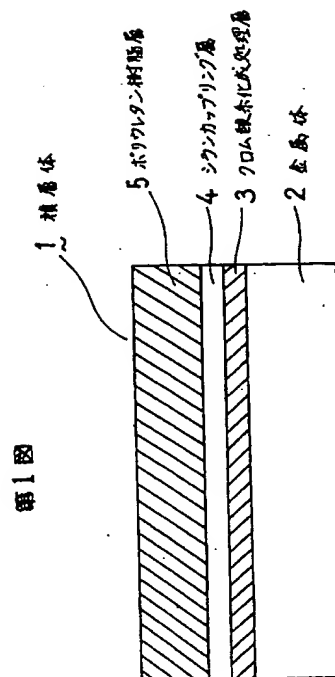
4……シランカップリング層

5……ポリウレタン樹脂層

特許出願人 川 崎 製 鉄 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 松 下 義 勝

 弁 理 士 副 島 文 雄



第1図

DERWENT-ACC-NO: 1986-096586

DERWENT-WEEK: 198615

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Salt water resistant polyurethane metal laminate - has surface of metal component treated with chromic acid followed by silane coupling layer

PATENT-ASSIGNEE: KAWASAKI STEEL CORP[KAWI]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0161176 (July 31, 1984)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|-------------------|----------|-------|----------|
| JP 61040151 A | February 26, 1986 | N/A | 005 | N/A |

INT-CL (IPC): B05D001/36, B05D007/14 , B32B015/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61040151A

BASIC-ABSTRACT:

Metal-polyurethane resin laminate having resistance to salt water comprises metal whose surface is treated with chromic acid. A silane coupling layer is on the treated surface, and a coating of polyurethane resin is on the former layer.

The metal is e.g. iron, copper, zinc, nickel, tin, stainless steel, brass, aluminium, chrome, alloy of these metals in the form of e.g. sheet, pipe. The metal is pretreated by blasting and pickling, and then coated with aq. soln. of chromic acid by spraying, dipping, etc. in an amt. 20-1000 mg/m² of the total chrome content. The treated surface, after drying, is coated with aq. soln. of silane coupling agent (its pref. concn. is 0.1-10%) and 20-3000 mg/m² in the dry condition. Pref. polyurethane resin is polyurethane resinous elastomer prepd. by reaction of polyoxy tetramethylene glycol with tolylene diisocyanate, and curing the prepd. polyether urethane prepolymer with 4,4-methylene bis-2-chloroaniline.

USE/ADVANTAGE - The laminate of e.g. pipe for slurry has good resistance to salt water and enough to prevent the polyurethane coat from peeling off.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: SALT WATER RESISTANCE POLYURETHANE METAL
LAMINATE SURFACE METAL

COMPONENT TREAT CHROMIC ACID FOLLOW SILANE COUPLE
LAYER

DERWENT-CLASS: A25 A82 M14 P42 P73

CPI-CODES: A05-G01E1; A05-G03; A08-D03; A08-M01D; A12-B04B; A12-B04C;
M13-H05;
M14-D;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0013 0205 0211 0231 1294 1297 1678 1766 2020 2198 2296 2307
2378 2493 2607 2609 3252 2728 2831

Multipunch Codes: 014 028 032 04- 150 163 203 209 229 231 240 273 303 333 341
359 42- 427 47& 473 477 489 54& 541 545 549 597 600 692 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-040986

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-070715